

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年5月16日 (16.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/39494 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 21/3065, 21/768, C23F 4/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09769

(22) 国際出願日: 2001年11月8日 (08.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-341110 2000年11月8日 (08.11.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅
田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村新吾 (NAKA-
MURA, Shingo) [JP/JP]. 板野充司 (ITANO, Mitsushi)
[JP/JP]; 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダ
イキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-
0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル
Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): JP, KR, US.

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。



WO 02/39494 A1

(54) Title: DRY ETCHING GAS AND METHOD FOR DRY ETCHING

(54) 発明の名称: ドライエッチングガスおよびドライエッチング方法

(57) Abstract: A dry etching gas comprising a compound having a CF₃C moiety which is directly bonded to a triple bond.

(57) 要約:

三重結合に直接結合した CF₃C 部分を持つ化合物を含むドライエッチングガス。

明細書

ドライエッチングガスおよびドライエッチング方法

技術分野

本発明は、ドライエッチングガス及びドライエッチング方法に関する。

背景技術

半導体デバイスの集積化が進むに従い、微細な高アスペクト比(深さ / [ホール径などのパターン寸法])のコンタクトホール、ビアホールおよび配線パターンなどの形成が必要になってきた。酸化シリコン膜などのシリコン系材料のエッティングにおいては、従来、Ar を多量に混合した $c - C_4F_8 / Ar$ ($/ O_2$) などのガスをエッチング装置に導入しプラズマを発生させてエッチングし、コンタクトホール等の上述のパターンが形成されることが多かった。しかし、環状 $c - C_4F_8$ は地球温暖化効果の高いガスであり、今後、排出の削減は必須であり、その使用が制限される可能性もある。また、環状 $c - C_4F_8$ は Ar を混合しないと、例えば酸化膜エッチング等において良好なエッチング形状を得ようとした場合、対レジスト選択比、対シリコン選択比が十分得られない。さらに酸素を添加しないと、パターンサイズが小さくなるほどイオンがパターン深部まで行き届きにくくなり、フルオロカーボンポリマー膜の堆積が優勢になる。その結果、エッチング速度が低下(これをマイクロローディング効果という)し、微細なパターンではエッチングがストップしてしまう(これをエッチストップという)。一方、酸素を添加することでマイクロローディング効果を抑制したとしても、レジスト、シリコンに対する選択比が低下するので高アスペクト比のパターンを形成することが難しい。さらに、Ar を多量に混合するとプラズマ中の高エネルギー電子が多くなり、デバイスにダメージを与える問題も報告されている(T. Mukai and S. Samukawa, Proc. Symp. Dry. Process (Tokyo, 1999) pp39-44.)。

本発明は、地球温暖化の影響が非常に小さいエッチングガスを用いて、コンタクトホールやビアホールなどのホール、およびライン、スペース、配線パターンなどのサイズが微細であってもエッチング速度が低下しない、エッチング速度のパターンサイズ依存性が小さい、エッチストップのない高アスペクト比微細パタ

ーンを形成できるドライエッチングガスおよびドライエッチング方法を提供することを目的とする。

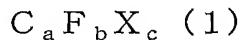
発明の開示

本発明は、以下のドライエッチングガス及びドライエッチング方法を提供するものである。

項1. ヘテロ原子を含みうるフルオロカーボンを骨格に持つ三重結合を有する化合物を含むドライエッチングガス。

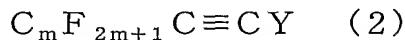
項2. 三重結合を有する一般式（1）

一般式（1）：



(XはC 1, B r, I 又はH、a=2-7、b=1-12、c=0-8、b+c=2 a-2) で表される化合物を少なくとも一種含む項1に記載のドライエッチングガス。

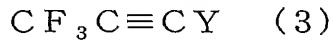
項3. 一般式（2）：



(m=1-5、YはF, I, HまたはC_dF_eH_f (d=1-4, e=0-9, f=0-9, e+f=2 d+1, m+d<6) を示す。)

で表される化合物を少なくとも一種含む項1に記載のドライエッチングガス。

項4. 一般式（3）：



(YはF, I, HまたはC_dF_eH_f (d=1-4, e=0-9, f=0-9, e+f=2 d+1) を示す。)

で表される化合物を少なくとも一種含む請求項1に記載のドライエッチングガス。

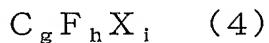
項5. CF₃C≡CCF₃, CF₃C≡CF及びCF₃C≡CCF₂CF₃からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む項4に記載のドライエッチングガス。

項6. CF₃C≡CCF₃を含む項5に記載のドライエッチングガス。

項7. CF₃CF=CF₂CF₃, CF₂=CF₂およびCF₃CF=CF₂からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスをさらに含む項1～5のいずれかに記載のドライエッチングガス。

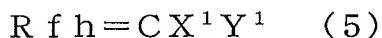
項8. $\text{C F}_3 \text{C F} = \text{C F C F}_3$ をさらに含む項6に記載のドライエッチングガス。

項9. 二重結合を有する一般式(4)：



(XはC1, Br, I又はH, g=2-6, h=4-12, i=0-2, h+i=2g)で表される化合物の少なくとも1種をさらに含む項1~6のいずれかに記載のドライエッチングガス。

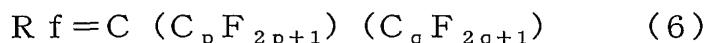
項10. 一般式(5)：



(Rfhは $\text{C F}_3 \text{C F}$ 、 $\text{C F}_3 \text{C H}$ および C F_2 からなる群から選ばれるいずれかであり、 X^1 および Y^1 は、同一又は異なってF, C1, Br, I, Hまたは $\text{C}_j \text{F}_k \text{H}_l$ ($j=1-4$, $k+1=2j+1$)を示す。)

で表される化合物の少なくとも1種をさらに含む項1~6のいずれかに記載のドライエッチングガス。

項11. 一般式(6)：



(Rfは $\text{C F}_3 \text{C F}$ あるいは C F_2 , p, qは同一又は異なって0, 1, 2または3を示す。 $p+q < 5$)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項1~6のいずれかに記載のドライエッチングガス。

項12. さらに希ガス、不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、炭化水素、 O_2 、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び単結合および二重結合の少なくとも一種を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1~8のいずれかに記載のドライエッチングガス。

項13. さらにHe、Ne、Ar、Xe、Krからなる群から選ばれる希ガス、 N_2 からなる不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 、 C_3H_6 などからなる炭化水素、 O_2 、CO、 CO_2 、 $(\text{C F}_3)_2 \text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CFOCF}_2$ 、 $\text{C F}_3 \text{OCF}_3$ などからなる含酸素化合物、 $\text{C F}_3 \text{I}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $(\text{C F}_3)_2 \text{CF I}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $\text{C F}_3 \text{Br}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 \text{Br}$ 、 $(\text{C F}_3)_2 \text{C F Br}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{Br}$ 、 $\text{C F}_3 \text{Cl}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 \text{Cl}$ 、 $(\text{C F}_3)_2 \text{CFCl}$ 、 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{Cl}$ 、 $\text{C F}_2=\text{CF I}$ 、

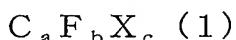
$\text{CF}_2=\text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CI}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CBr}_2$ などからなるハロゲン化合物、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CHF_2 、 CF_3CHF_2 、 CHF_2CHF_2 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 CF_3CH_3 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ などからなるHFC (Hydrofluorocarbon) 及び CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{c-C}_5\text{F}_8$ などからなる単結合および二重結合の少なくとも一種を持つPFC (perfluorocarbon) ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む項1～8のいずれかに記載のドライエッチングガス。

項14. 項1～13のいずれかに記載のドライエッチングガスのガスプラズマで、酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

本発明において、「ヘテロ原子を含みうるフルオロカーボンを骨格に持つ三重結合を有する化合物」とは、「フッ素と炭素で基本骨格を形成し三重結合（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）構造を有しながら、フッ素と炭素以外の原子を含んでも良い」ことを意味する。ヘテロ原子としては、 Cl 、 Br 、 I などが挙げられる。

本発明で使用するドライエッチングガスは、フッ素と炭素で基本骨格を形成し三重結合（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）構造を有しながら、フッ素と炭素以外のヘテロ原子を含んでも良い化合物の少なくとも1種（以下、「エッチングガス成分」ということがある）を含むものであり、

好ましくは三重結合を有する一般式（1）：



（ a 、 b 、 c 及び X は前記に定義されたとおりである。）で表される化合物、より好ましくは一般式（2）：



（ m および Y は前記に定義されたとおりである。）で表される化合物を含み、さらに好ましくは一般式（3）：



(Yは前記に定義されたとおりである。)で表される化合物、特に好ましくは、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ を含む。

一例として、特に好ましい該ドライエッチングガス、例えば、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ のプラズマでは、 CF_3^+ イオンと CF_3C および $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生する低分子のラジカルをそれぞれ多く含んでいる。 CF_3^+ イオンはエッチング効率が高いため、低いバイアス電力でのエッチングが可能となりレジストなどのマスクやシリコンなどの下地に与えるダメージが少ない。 CF_3C フラグメントから発生するラジカルは密度の高い平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成し、 $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生するラジカルは炭素成分の多い硬いフルオロカーボンポリマー膜を形成する。これらのラジカルにより形成されたフルオロカーボンポリマー膜は、密度が高い性質と炭素成分が多く硬い性質の両方を併せ持った膜となる。この膜はプラズマ中で被エッチング基板上に堆積し、基板に入射してくる CF_3^+ を多く含むイオン群との相互作用により、被エッチング物質(例えば酸化シリコン膜など)と反応層を形成し反応効率を向上させるとともに、レジストなどのマスクやシリコンなどの下地を保護しエッチング選択比を向上させる。この様なエッチング反応層や保護膜を形成するフルオロカーボン膜の前駆体である CF_3C フラグメントおよび $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生する低分子ラジカルと CF_3^+ を多く含むイオン群とのバランスを取ることにより、酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料を選択的にエッチングする。このようなエッチング効率の高い CF_3^+ と CF_3C フラグメントおよび $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生する低分子ラジカルとの相互作用によるエッチングでは、イオンのエッチング能力の不足や高分子ラジカルによる過剰のフルオロカーボン堆積が起こりにくく、コンタクトホール、ビアホールおよび配線などのサイズが小さくなり高アスペクト比パターンになってもエッチング速度が低下する現象(マイクロローディング効果という)が生じにくい。

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ などの低分子化合物を単独で使用した場合やこれらに $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ などの低分子化合

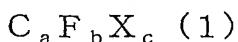
物を併用ガスとして用いた場合は、 CF_3^+ イオンがより多く、高分子ラジカルの発生がより少ないため、マイクロローディング効果はさらに小さくなる利点がある。

より好ましい該ドライエッチングガス、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ のプラズマにおいても、 CF_3^+ イオンと $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}$ および $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生する低分子のラジカルをそれぞれ多く含んでいる。

好ましい該ドライエッチングガス、例えば、 $\text{CF}_3\text{CHFC}\equiv\text{CCHFCF}_3$ のプラズマにおいても、その効果は変わらず、水素Hが分子中に入った事により、レジスト等のマスクやシリコンなどの下地に対して、シリコン系材料のエッティング選択比が高くなる効果も付加できる。また、Hを入れることにより分子量が下がり、沸点を低下させることができる。これにより、ガスラインを加熱して供給しなければならなかつた化合物も、加熱なしに容易に供給できるようになる。

Hの代わりにヨウ素等のハロゲンを含む化合物では、解離エネルギーがフッ素Fの場合よりも小さくなり、電子温度を低くして電子密度を上げる効果がある。電子密度が高いほどイオン密度も高くなりエッチング速度が増大する。電子温度が低く抑えられると過剰な解離を抑制でき、エッチングに必要な CF_2 ラジカルや CF_3^+ イオンなどを得やすくなる。

本発明で使用するドライエッチングガスは、フッ素と炭素で基本骨格を形成し三重結合— $\text{C}\equiv\text{C}$ —構造を有しながら、フッ素と炭素以外のヘテロ原子を含んでも良い化合物の少なくとも1種(以下、「エッチングガス成分」ということがある)を含むものであり、好ましくは三重結合を有する一般式(1)：



(a, b, cおよびXは前記に定義されたとおりである。) で表される化合物の少なくとも1種からなる。

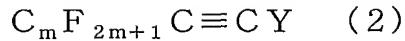
一般式(1)の化合物において、

aは2～7の整数、好ましくは2～5である。

bは1～12の整数、好ましくは3～8である。

cは0～8の整数、好ましくは0～5である。

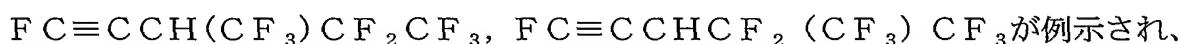
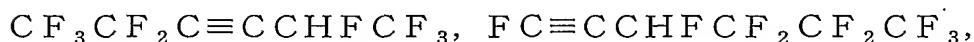
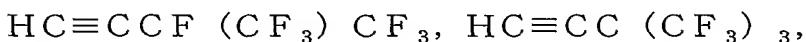
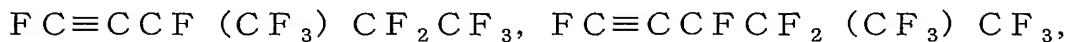
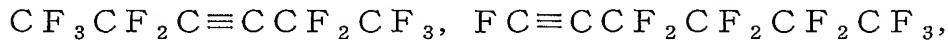
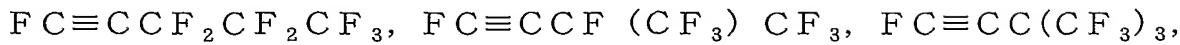
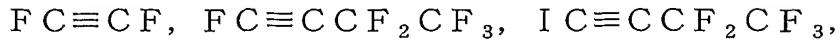
より好ましいドライエッチングガスは、一般式(2)：



(mおよびYは前記に定義されたとおりである。)

で表される化合物の少なくとも1種からなる。

具体的には、



mは1～5の整数、好ましくは1～3である。

dは1～4の整数、好ましくは1～2である。

eは0～9の整数、好ましくは3～7である。

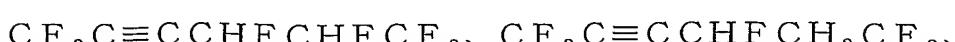
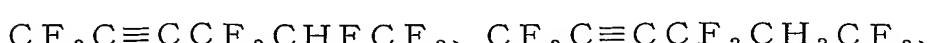
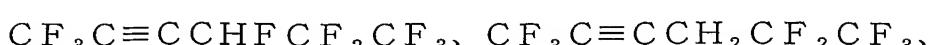
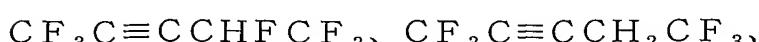
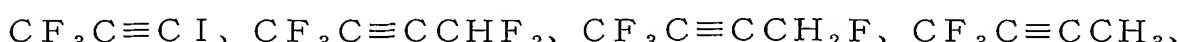
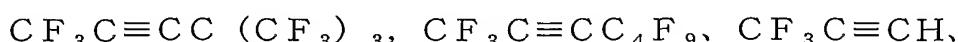
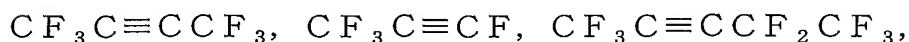
fは0～9の整数、好ましくは0～6である。

本発明のドライエッティングガスは、さらに好ましくは一般式(3)：



(Yは前記に定義されたとおりである。)で表される化合物の少なくとも1種からなる。

好ましい一般式(3)の化合物としては、具体的には、



$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CHF}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCFCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHCHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCFCH}_2\text{CHF}\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ などが例示される

一般式（3）の化合物において、

dは1～4の整数、好ましくは1～2である。

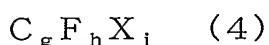
eは0～9の整数、好ましくは3～7である。

fは0～9の整数、好ましくは0～6である。

特に好ましい一般式（3）の化合物としては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ が例示される。

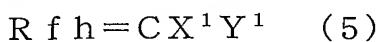
本発明のドライエッチングガスは、フッ素と炭素で基本骨格を形成し三重結合
 $(-\text{C}\equiv\text{C}-)$ 構造を有しながら、フッ素と炭素以外のヘテロ原子を含んでも良
い化合物に加えて、さらに希ガス、不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、炭化水素、 O_2 、
含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC (Hydrofluorocarbon) 及び二重結合を持つ
PFC (perfluorocarbon) ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種（以下、
「併用ガス成分」ということがある）を混合して使用することができる。

好ましい併用ガス成分としては、二重結合を有する一般式（4）：



(XはCl, Br, I又はH, g=2-6, h=4-12, i=0-2,
 $h+i=g$)で表される化合物が例示される。

さらに好ましい併用ガス成分は、一般式（5）：



(R_fh は CF_3CF 、 CF_3H および CF_2 からなる群から選ばれるいずれかで
あり、 X^1 および Y^1 は、同一又は異なってF, Cl, Br, I, Hまたは
 $\text{C}_j\text{F}_k\text{H}_l$ ($j=1-4$, $k+1=2j+1$)を示す。)で表される化合物、特に
好ましくは $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ から
なる群から選ばれる少なくとも1種である。

また、本発明のドライエッチングガスは、具体的には、He、Ne、Ar、Xe、Krなどの希ガス； N_2 などの不活性ガス； NH_3 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、

C_3H_8 、 C_2H_4 、 C_3H_6 などからなる炭化水素、 O_2 、 CO 、 CO_2 などの含酸素化合物ガス； CF_3I 、 CF_3CF_2I 、 $(CF_3)_2CFI$ 、 $CF_3CF_2CF_2I$ 、 CF_3Br 、 CF_3CF_2Br 、 $(CF_3)_2CFCBr$ 、 $CF_3CF_2CF_2Br$ 、 CF_3Cl 、 CF_3CF_2Cl 、 $(CF_3)_2CFCl$ 、 $CF_3CF_2CF_2Cl$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CFB$ 、 $CF_2=CI_2$ 、 $CF_2=CCl_2$ 、 $CF_2=CB$ などからなるハロゲン化合物；及び CH_2F_2 、 CHF_3 、 CHF_2 、 CF_3CHF_2 、 CHF_2CHF_2 、 CF_3CH_2F 、 CHF_2CH_2F 、 CF_3CH_3 、 CH_2FCCH_2F 、 CH_3CHF_2 、 CH_3CH_2F 、 $CF_3CF_2CF_2H$ 、 CF_3CHFCF_3 、 $CHF_2CF_2CHF_2$ 、 $CF_3CF_2CH_2F$ 、 $CF_2CHFCCHF_2$ 、 $CF_3CH_2CF_3$ 、 $CHF_2CF_2CH_2F$ 、 $CF_3CF_2CH_3$ 、 $CF_3CH_2CHF_2$ 、 $CH_3CF_2CHF_2$ 、 $CH_3CHFCCH_3$ 、 $CF_2=CHF$ 、 $CHF=CHF$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CH_2=CHF$ 、 $CF_3CH=CF_2$ 、 $CF_3CH=CH_2$ 、 $CH_3CF=CH_2$ などからなるHFC (Hydrofluorocarbon) ガス及び CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 $c-C_4F_8$ 、 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_5F_8$ などからなる単結合および二重結合の少なくとも一種を持つPFC (perfluorocarbon) ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の併用ガス成分をエッチングガス成分と混合して使用しても良い。

二重結合に直接結合した CF_3CF を有する化合物、一般式(4)の化合物、一般式(5)の化合物および $CF_3CF=CFCF_3$ および $CF_3CF=CF_2$ などを併用ガスとして使用すると複合効果によりエッチング効果はさらに大きいものとなる。これらの化合物のガスプラズマにおいてもエッチング効率の高い CF_3^+ イオンが選択的に発生し、 CF_3CF フラグメントから発生するラジカルによる密度の高い平坦なフルオロカーボンポリマー膜が被エッチング基板上に堆積する。これらのポリマー膜に由来するエッチング反応層や保護膜が形成され、

$CF_3C \equiv CCF_3$ と $CF_3CF=CFCF_3$ から選択的に発生した CF_3^+ イオンを多く含むイオン群により酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料をマスクやシリコンなどの下地に対して選択的にエッ

チングする。また、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}\text{CF}_3$ および $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ など低分子化合物を併用ガスとして用いた場合は、高分子ラジカルの発生が少なく、マイクロローディング効果も起こりにくい利点がある。

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ を併用ガスとして使用するとレジストなどのマスクやシリコンなどの下地に対して酸化膜などのシリコン系材料のエッチング選択比が向上する効果がある。プラズマ中において CF_3^+ イオンが選択的に発生しないが、 CF_2 ラジカルを主成分とする密度の高い平坦なフルオロカーボンポリマーが被エッチング基板上に堆積する。このポリマー膜に由来するエッチング反応層や保護膜が形成され、 $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CCF}_3$ から選択的に発生した CF_3^+ イオンを多く含むイオン群により酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料を選択的にエッチングする。 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ を併用ガスとして使用するとエッチング効率は多少低下するが、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ から多量に発生する CF_2 ラジカルに由来するフルオロカーボンポリマー膜がエッチング効率の高い反応層と密度の高い保護膜を形成し、エッチング選択比が向上する効果がある。高分子ラジカルの発生しないためマイクロローディング効果が非常に小さい。

He、Ne、Ar、Xe、Krなどの希ガスは、プラズマの電子温度、電子密度を変化させることができ、また、希釈効果もある。この様な希ガスを併用することにより、フルオロカーボンラジカルやフルオロカーボンイオンのバランスをコントロールして、エッチングの適正な条件を決めることができる。

N_2 、 H_2 、 NH_3 を併用することで、低誘電率膜のエッチングにおいて良好なエッチング形状が得られる。例えば、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ と Ar との混合ガスにさらに N_2 を併用して有機SOG膜の低誘電率膜をエッチングした場合、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ と Ar と O_2 を併用した場合よりもエッチング形状がよいことが S.Uno et al, Proc. Symp. Dry. Process (Tokyo, 1999) pp215-220 に報告されている。

炭化水素と HFC は、プラズマ中で炭素濃度の高いポリマー膜をレジストなどのマスクやシリコンなどの下地に堆積させエッチング選択比を向上させる。また、HFC はそれ自体からもエッチング種となる CHF_2^+ などのイオンを発生させる効果もある。

H_2 、 NH_3 、炭化水素、HFC などに含まれる H は F ラジカルと結合し HF と

なりプラズマ系内からFラジカルを取り除く効果があり、Fラジカルとレジストなどのマスクやシリコンなどの下地との反応を減らしエッチング選択性を向上させる。

含酸素化合物は、CO、CO₂や(CF₃)₂C=Oなどのケトンやアセトン、CF₃CFOCF₂などのエポキサイド、CF₃OCCF₃などのエーテルのような酸素を含んだ化合物を意味する。これらの含酸素化合物やO₂を併用することで、過剰なフルオロカーボンポリマー膜を取り除くことができ、微細パターンでエッチング速度が低下すること（マイクロローディング効果という）を抑制し、エッチングがストップするのを防ぐ効果がある。

ハロゲン化合物とはCF₃I、CF₃CF₂I、(CF₃)₂CFI、CF₃CF₂CF₂I、CF₃Br、CF₃CF₂Br、(CF₃)₂CFBr、CF₃CF₂CF₂Br、CF₃Cl、CF₃CF₂Cl、(CF₃)₂CFCl、CF₃CF₂CF₂Cl、CF₂=CFI、CF₂=CFCI、CF₂=CFBr、CF₂=CI₂、CF₂=CCl₂、CF₂=CBBr₂などの化合物のようにフルオロカーボン分子中のフッ素が、臭素、ヨウ素などと置換された化合物を意味する。フルオロカーボン分子中のフッ素を、塩素、臭素、ヨウ素に置換することにより、結合が弱くなるので高い電子密度と低い電子温度のプラズマを発生しやすくなる。

電子密度が高いほどイオン密度も高くなりエッチング速度が増大する。電子温度が低く抑えられると過剰な解離を抑制でき、エッチングに必要なCF₂ラジカルやCF₃⁺イオンなどを得やすくなる。この様な効果が最も大きいのがヨウ素化合物である。特開平11-340211号公報、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp1583-1596などに示されているように、該ヨウ素化合物は低い電子温度のまま電子密度を上げやすく、これらの中にはエッチング効率の高いCF₃⁺を選択的に発生するものがある。

分子中に二重結合を持つHFC、PFCは地球温暖化効果が小さく、プラズマ中で二重結合が解離しやすいため、エッチングに必要なラジカルやイオンを制御しやすい。

本発明のドライエッチングガスとして、三重結合に直接結合したCF₃C部分を持つエッチングガス成分と併用ガス成分からなる混合ガスを使用する場合、通

常、エッティングガス成分の少なくとも1種を流量比10%程度以上、併用ガス成分の少なくとも1種を流量比90%程度以下使用する。好ましくはエッティングガス成分の少なくとも1種を流量比20~99%程度、併用ガス成分の少なくとも1種のガスを流量比1~80%程度使用する。好ましい併用ガス成分は、Ar、N₂、O₂、CO、CF₃CF=CF₂CF₃、CF₂=CF₂、CF₃CF=CF₂、CF₃I及びCH₂F₂からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料は、MSQ (Methylsilsesquioxane)などのシロキサン結合を有する有機高分子材料である有機SOG膜、HSQ (Hydogensilsesquioxane)などの無機絶縁膜およびこれらの多孔質膜、SiOFなどの酸化シリコン膜中にF(フッ素)を含有する膜、窒化シリコン膜、SiOC膜などである。また、これらのシリコン系材料は、塗布、CVD (Chemical Vapor Deposition)など方法で膜形成されることが多いが、これ以外の方法で形成した膜であってもよい。

酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料とは、膜や層構造を持った材料に限らず、シリコンを含む化学的組成も持つ全體がその材料そのもので構成される物質でもよい。例えば、ガラスや石英板などの固体物質がこれに相当する。

酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料を、レジストやポリシリコンなどのマスク、シリコン、窒化シリコン膜、炭化シリコン、シリサイド、金属窒化物などの下地に対して選択的にエッティングすることが可能である。さらに、半導体プロセスにおいては、被エッティング材料であるシリコン系材料層と下地である窒化シリコン膜などのエッティングストッパー膜とを連続して一度にエッティングする必要が起こる場合もあり得る。この様な場合は、レジストなどのマスクのエッティング速度が下地のエッティング速度よりも小さい条件を選ぶことにより、シリコン系材料層とエッティングストッパー膜などの下地を連続したプロセスの中でエッティングすることが可能となる。

好ましいエッティング条件を以下に示す：

*放電電力200~3000W、好ましくは400~2000W；

*バイアス電力25~2000W、好ましくは100~1000W；

*圧力100mTorr以下、好ましくは2～50mTorr；
 *電子密度 $10^9 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 好ましくは $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
 *電子温度2～9eV好ましくは2～7eV
 *ウェハー温度-40～100°C、好ましくは-30～50°C。
 *チャンバー壁温度-30～300°C、好ましくは、20～200°C
 放電電力とバイアス電力はチャンバーの大きさや電極の大きさで異なる。小口径ウエハー用の誘導結合プラズマ（ICP）エッチャリング装置（チャンバー容積 3500 cm^3 ）で酸化シリコン膜及び／又は窒化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜をコンタクトホールなどをエッチャリングする際のこれらの好ましいエッチャリング条件は

*放電電力200～1000W、好ましくは300～600W
 *バイアス電力50～500W、好ましくは100～300Wである。
 なお、ウェハーが大口径化するとこれらの値も大きくなる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1及び比較例1

ICP (Inductive Coupled Plasma) 放電電力1000W、バイアス電力250W、圧力5mTorr、電子密度 $9 \times 10^{10} - 1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度3.8～4.1eVのエッチャリング条件で環状 $\text{C-C}_4\text{F}_8$ （比較例1）及び $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ （実施例1）のエッチャリング特性を比較した。Si基板上に約1μm厚さの酸化シリコン（SiO₂）膜を有し、さらにその上にホール直径0.2μmのレジストパターンを有する半導体基板を深さ約1μmエッチャリングしたときのエッチャリング速度、選択比及び直径0.2μmホール底部径（μm）を以下の表1に示した。 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ の方が、既存のエッチャリングガスである環状 $\text{C-C}_4\text{F}_8$ よりもエッチャリング速度は小さいが、レジストに対するエッチャリング選択比は大きい。また、 $\text{C-C}_4\text{F}_8$ ではホール底部の径が0.10μmであり、本来のホールサイズよりも縮小して、エッチャリングがストップする傾向を示している。これに対して、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ はレジストパターン通りの加工がホール底部まで可能である。

表 1

エッティングガス	SiO ₂ 膜エッティング速度 (nm/min)	選択比	直径 0.2 μm のホール底部の径 (μm)
c-C ₄ F ₈	610	2.0	0.10
CF ₃ C≡CCF ₃	580	2.5	0.20

実施例 2 及び比較例 2

I C P (Inductive Coupled Plasma) 放電電力 1000 W、バイアス電力 250 W、圧力 5 mTorr のエッティング条件で、

CF₃C≡CCF₃ / CF₃CF = CFCF₃ 混合ガス（流量比 35% / 65%；実施例 2）でコンタクトホールをエッティングした場合と既存のエッティングガス c-C₄F₈ / Ar 混合ガス（流量比 35% / 65%；比較例 2）でコンタクトホールをエッティングした場合とのエッティング速度と平面に対する直径 0.2 μm のエッティング速度の減少率を比較し、表 2 に示した。

CF₃C≡CCF₃ / CF₃CF = CFCF₃ 混合ガスは c-C₄F₈ / Ar 混合ガスよりもエッティング速度の減少率が小さい。従って、異なった大きさのパターンをほぼ同じエッティング速度でエッティングでき、下地をエッティングする時間が少くなりダメージの少ない半導体デバイスの製作に利用できる。

表 2

エッティングガス	流量比	SiO ₂ 膜エッティング速度 (nm/min)	イッティング速度の減少率 (%)
CF ₃ C≡CCF ₃ / CF ₃ CF = CFCF ₃	35/65	570	25
c-C ₄ F ₈ /Ar	35/65	580	35

本発明のドライエッティングガスに由来するガスプラズマでは、選択的に発生させたエッティング効率の高い CF₃⁺ を多く含むイオン群と CF₃C および C≡C フラグメントから発生するラジカルからなる平坦で密度が高くかつ炭素成分が多く硬いフルオロカーボンポリマー膜により形成されるエッティング反応層や保護膜とのバランスを取ることにより、マイクロローディング効果を小さくして、酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料を選択的にエッティングする。

CF₃⁺ イオンはエッティング効率を向上させ、低いバイアス電力でのエッティング

が可能となりレジストやシリコンなどの下地に与えるダメージが少ない。

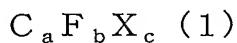
CF_3C フラグメントから発生するラジカルは平坦で密度の高いフルオロカーボンポリマー膜を形成し、 $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生するラジカルは炭素成分が多く硬いフルオロカーボンポリマー膜を形成する。これらの両方の性質を有する膜に由来するエッティング反応層や保護膜は、エッティング物質の反応効率を向上させ、レジストなどのマスクやシリコンなどの下地を保護しエッティング選択比を向上させる。エッティング効率の高い CF_3^+ イオンと平坦で密度が高く炭素成分の多い硬いフルオロカーボン膜を形成する CF_3C および $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントに由来するラジカルとのバランスをとり、マイクロローディング効果の小さい、エッチストップのないエッティングを実現する。

請求の範囲

1. ヘテロ原子を含みうるフルオロカーボンを骨格に持つ三重結合を有する化合物を含むドライエッチングガス。

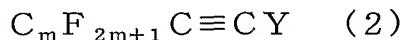
2. 三重結合を有する一般式 (1)

一般式 (1) :



(XはC 1, Br, I又はH、a = 2 - 7, b = 1 - 12, c = 0 - 8, b + c = 2 a - 2) で表される化合物を少なくとも一種含む請求項 1 に記載のドライエッチングガス。

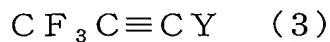
3. 一般式 (2) :



(m = 1 - 5, YはF, I, HまたはC_dF_eH_f (d = 1 - 4, e = 0 - 9, f = 0 - 9, e + f = 2 d + 1, m + d < 6) を示す。)

で表される化合物を少なくとも一種含む請求項 1 に記載のドライエッチングガス。

4. 一般式 (3) :



(YはF, I, HまたはC_dF_eH_f (d = 1 - 4, e = 0 - 9, f = 0 - 9, e + f = 2 d + 1) を示す。)

で表される化合物を少なくとも一種含む請求項 1 に記載のドライエッチングガス。

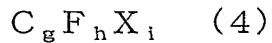
5. CF₃C ≡ CCF₃, CF₃C ≡ CF 及び CF₃C ≡ CCF₂CF₃からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む請求項 4 に記載のドライエッチングガス。

6. CF₃C ≡ CCF₃ を含む請求項 5 に記載のドライエッチングガス。

7. CF₃CF = CFCF₃, CF₂ = CF₂ および CF₃CF = CF₂ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のガスをさらに含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のドライエッチングガス。

8. CF₃CF = CFCF₃をさらに含む請求項 6 に記載のドライエッチングガス。

9. 二重結合を有する一般式 (4) :



(XはC₁, Br, I又はH, g=2-6, h=4-12, i=0-2, h+i=2g)で表される化合物の少なくとも1種をさらに含む請求項1~6のいずれかに記載のドライエッチングガス。

10. 一般式(5):

$$R_f h = CX^1Y^1 \quad (5)$$

(R_fhはCF₃CF、CF₃CHおよびCF₂からなる群から選ばれるいずれかであり、X¹およびY¹は、同一又は異なってF、Cl、Br、I、HまたはC_jF_kH_l（j=1-4、k+1=2j+1）を示す。)

で表される化合物の少なくとも1種をさらに含む請求項1~6のいずれかに記載のドライエッチングガス。

11. 一般式(6):

$$R_f = C(C_p F_{2p+1}) \quad (C_q F_{2q+1}) \quad (6)$$

(R_fはCF₃CFあるいはCF₂、p、qは同一又は異なって0、1、2または3を示す。p+q<5)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項1~6のいずれかに記載のドライエッチングガス。

12. さらに希ガス、不活性ガス、NH₃、H₂、炭化水素、O₂、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC (Hydrofluorocarbon) 及び単結合および二重結合の少なくとも一種を持つPFC (perfluorocarbon) ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1~8のいずれかに記載のドライエッチングガス。

13. さらにHe、Ne、Ar、Xe、Krからなる群から選ばれる希ガス、N₂からなる不活性ガス、NH₃、H₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₂H₄、C₃H₆などからなる炭化水素、O₂、CO、CO₂、(CF₃)₂C=O、CF₃COCF₂、CF₃OCAF₃などからなる含酸素化合物、CF₃I、CF₃CF₂I、(CF₃)₂CFI、CF₃CF₂CF₂I、CF₃Br、CF₃CF₂Br、(CF₃)₂CFBr、CF₃CF₂CF₂Br、CF₃Cl、CF₃CF₂Cl、(CF₃)₂CFCl、CF₃CF₂CF₂Cl、CF₂=CFI、CF₂=CFCl、CF₂=CFBr、CF₂=CI₂、CF₂=CCl₂、CF₂=CB₂などからなるハロゲン化合物、CH₂F₂、CHF₃、CHF₃、CF₃CHF₂、CHF₂CHF₂、CF₃CH₂F、CHF₂CH₂F、CF₃CH₃、

$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ などからなるHFC (Hydrofluorocarbon) 及び CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{c-C}_5\text{F}_8$ などからなる単結合および二重結合の少なくとも一種を持つPFC (perfluorocarbon) ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む請求項1～8のいずれかに記載のドライエッチングガス。

14. 請求項1～13のいずれかに記載のドライエッチングガスのガスプラズマで、酸化シリコン膜及び／又はシリコンを含有する低誘電率膜などのシリコン系材料をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ H01L21/3065, H01L21/768, C23F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ H01L21/3065, H01L21/768, C23F4/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5770098 A (Tokyo Electron Kabushiki Kaisha), 23 June, 1998 (23.06.1998), Full text & JP 6-338479 A	1-6,12-14
X	JP 9-191002 A (Sony Corporation), 22 July, 1997 (22.07.1997), Claim 1; Par. No. [0023] (Family: none)	1-6,12-14
X	US 4581101 A (Asahi Glass Company, Ltd.), 08 April, 1986 (08.04.1986), column 3, lines 47 to 52 & EP 140201 A2 & JP 60-77429 A page 3, lower left column, lines 3 to 6	1-4
X	JP 8-31802 A (Hitachi, Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.1996), Claims (Family: none)	1,2,12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2002 (01.02.02)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2002 (12.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' H01L21/3065, H01L21/768, C23F4/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1' H01L21/3065, H01L21/768, C23F4/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	U S 5 7 7 0 0 9 8 A (Tokyo Electron Kabushikikaisha) 1 9 9 8 . 0 6 . 2 3 , 全文 & J P 6 - 3 3 8 4 7 9 A	1 - 6 , 1 2 - 1 4
X	J P 9 - 1 9 1 0 0 2 A (ソニー株式会社) 1 9 9 7 . 0 7 . 2 2 , 請求項 1 , 段落番号【0 0 2 3】 (ファミリーなし)	1 - 6 , 1 2 - 1 4
X	U S 4 5 8 1 1 0 1 A (Asahi Glass Company Ltd.) 1 9 8 6 . 0 4 . 0 8 , 3 欄, 4 7 - 5 2 行 & E P 1 4 0 2 0 1 A 2 & J P 6 0 - 7 7 4 2 9 A , 3 頁 左下欄 3 - 6 行	1 - 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
01.02.02

国際調査報告の発送日
12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員） 藤原 敬士	4 R	8 4 0 6
電話番号 03-3581-1101 内線 3469		

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-31802 A (株式会社日立製作所) 1996.02.02, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 12-14